

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-049806

(43)Date of publication of application : 02.03.1993

(51)Int.Cl. B01D 11/00
C08G 65/22
C08G 65/30

(21)Application number : 03-205307 (71)Applicant : CHLORINE ENG CORP LTD
(22)Date of filing : 15.08.1991 (72)Inventor : HARADA HIROYUKI
TSUYAMA KOICHI

(54) METHOD FOR FRACTIONATION OF POLY(PERFLUOROALKYL ETHER) BY MOLECULAR WEIGHT

(57)Abstract:

PURPOSE: To efficiently fractionate poly(perfluoroalkyl ether) depending on mol.wt. at low cost by bringing poly(perfluoroalkyl ether) into contact with carbon dioxide to extract and successively exposing the extract to pressures which are decreased stepwise.

CONSTITUTION: The solubility of poly(perfluoroalkyl ether) depending on mol.wt. to carbon dioxide in a supercritical or subcritical state varies with temp. and pressure same as other material. The higher the pressure, or the lower the temp. in a range of about >100kg/cm², poly(perfluoroalkyl ether) of the higher mol.wt. can be dissolved. By using this property, successive extraction from higher mol.wt. to lower mol.wt. can be performed by successively raising the temp. under constant pressure. When the pressure is successively decreased, sharp fractionation for mol.wt. can be performed by varying the temp. of each extracting tank according to the mol.wt. to be fractionated.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against
examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-49806

(43)公開日 平成5年(1993)3月2日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 0 1 D 11/00		6525-4D		
C 0 8 G 65/22	NQM	9167-4 J		
65/30	NQG	9167-4 J		

審査請求 未請求 請求項の数6(全 7 頁)

(21)出願番号	特願平3-205307	(71)出願人	000105040 クロリンエンジニアズ株式会社 東京都江東区深川2丁目6番11号 富岡橋ビル
(22)出願日	平成3年(1991)8月15日	(72)発明者	原田 博之 神奈川県横浜市栄区犬山町28-16
		(72)発明者	津山 宏一 岡山県岡山市新保1135-15 セジュール新保北202号
		(74)代理人	弁理士 中村 稔 (外7名)

(54)【発明の名称】 ポリ(パーフルオロアルキルエーテル)の分子量による分画化方法

(57)【要約】

【構成】 ポリ(パーフルオロアルキルエーテル)を超臨界または亜臨界状態の二酸化炭素に接触させて二酸化炭素中にポリ(パーフルオロアルキルエーテル)分画を抽出し、得られた抽出物を含む二酸化炭素を超臨界または亜臨界状態のまま段階的に減少する圧力に順次さらしてそれぞれの圧力で分離されるポリ(パーフルオロアルキルエーテル)分画を順次取得すること、及び/または前記抽出の残渣をさらに段階的に増加する圧力の超臨界または亜臨界状態の二酸化炭素で順次抽出してポリ(パーフルオロアルキルエーテル)分画を順次取得することからなるポリ(パーフルオロアルキルエーテル)の分子量による分画化方法。

【効果】 本発明により、低コストで効率のよいフッ素系オイルの分子量による分画化方法が提供され、本発明方法によれば、分子蒸留法等によつては実質的に分画化することができない大きな分子量の分画を含むフッ素系オイルについても分画化することが可能である。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ポリ（パーフルオロアルキルエーテル）を超臨界または亜臨界状態の二酸化炭素に接触させて二酸化炭素中にポリ（パーフルオロアルキルエーテル）分画を抽出し、得られた抽出物を含む二酸化炭素を超臨界または亜臨界状態のまま段階的に減少する圧力に順次さらしてそれぞれの圧力で分離されるポリ（パーフルオロアルキルエーテル）分画を順次取得すること、及び／または前記抽出の残渣をさらに段階的に増加する圧力の超臨界または亜臨界状態の二酸化炭素で順次抽出してポリ（パーフルオロアルキルエーテル）分画を順次取得することからなるポリ（パーフルオロアルキルエーテル）の分子量による分画化方法。

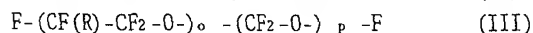
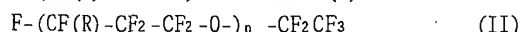
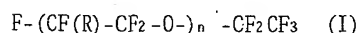
【請求項2】 直列に連結した複数の抽出槽を使用し、各抽出槽において連結された順に段階的に変化する圧力で超臨界または亜臨界状態の二酸化炭素によりポリ（パーフルオロアルキルエーテル）の抽出を行い、各抽出槽における抽出残渣を分画として捕集して抽出物を含む二酸化炭素を次段のより低い圧力で抽出を行う抽出槽に移送するか、または各抽出槽における抽出物を分画として分離・捕集して抽出残渣を次段のより高い圧力で抽出を行う抽出槽に移送する請求項1記載の方法。

【請求項3】 各抽出槽内の抽出圧力をポリ（パーフルオロアルキルエーテル）の供給側から段階的に降圧するように調整し、第1段の抽出槽の圧力を250～500kg/cm²、隣接する抽出槽間の圧力差をそれぞれ5～20kg/cm²、最終段の圧力が約40kg/cm²に調整し、各抽出槽における抽出残渣を分画として捕集して抽出物を含む二酸化炭素を次段のより低い圧力で抽出を行う抽出槽に移送する請求項2に記載の方法。

【請求項4】 超臨界または亜臨界状態の二酸化炭素を第1段から最終段の抽出槽まで連続的に流す請求項3に記載の方法。

【請求項5】 各抽出槽内の抽出圧力をポリ（パーフルオロアルキルエーテル）の供給側から段階的に昇圧するように調整し、第1段の抽出槽の圧力を60～220kg/cm²、隣接する抽出槽間の圧力差をそれぞれ5～100kg/cm²、最終段の圧力を約350～500kg/cm²に調整し、各抽出槽における抽出物を分画として分離・捕集して抽出残渣を次段のより高い圧力で抽出を行う抽出槽に移送する請求項2に記載の方法。

【請求項6】 分画化されるポリ（パーフルオロアルキルエーテル）が下記式I、II及びIII：



（式中、RはFまたはCF₃を表し、nは1から約200、o + pは2から約200である）のいずれかで表されるポリ（パーフルオロアルキルエーテル）である請求項1から5のいずれかに記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、ポリ（パーフルオロアルキルエーテル）の分子量による分画化方法に係り、より詳細には超臨界状態または亜臨界状態の二酸化炭素が溶解し得るポリ（パーフルオロアルキルエーテル）の分子量が圧力によって変化することを利用したポリ（パーフルオロアルキルエーテル）の分子量による分画化方法に係る。

【0002】

【技術的背景】フッ素化されたポリアルキルエーテルであるポリ（パーフルオロアルキルエーテル）からなるフッ素系オイルは、低揮発性オイルとして、半導体工業における真空ポンプ油等の用途に主として使用されている。通常、ポリ（パーフルオロアルキルエーテル）は粘度調整のため分子量により分画化する必要があり、従来より主として分子蒸留法により分画化されている。しかし、高粘度のポリ（パーフルオロアルキルエーテル）を分子蒸留により分画化することは技術的に極めて困難であり、コストも高く、さらに1000 cst (centistokes) を超えるような高い粘度のポリ（パーフルオロアルキルエーテル）では分子蒸留法では実質的に分画化することができない。そこでポリ（パーフルオロアルキルエーテル）からなるフッ素系オイルを効率よく安価に分子量により分画化できる方法が求められているのが現状である。

【0003】

【発明の解決すべき課題】従って、本発明の目的は、ポリ（パーフルオロアルキルエーテル）を効率よく安価に分子量により分画化できる方法を提供することである。

【0004】

【課題を解決するための手段】上記の課題に対し、本発明者等は、ポリ（パーフルオロアルキルエーテル）が超臨界状態または亜臨界状態の二酸化炭素に溶解し得、しかもその溶解し得る分子量は圧力により変化し得ることに着目した。即ち、恒温状態では圧力が高いほどより高分子量のポリ（パーフルオロアルキルエーテル）が超臨界あるいは亜臨界状態の二酸化炭素に溶解し得、この性質を利用すれば通常の分子蒸留法では分画化できないような大きな分子量を有するポリ（パーフルオロアルキルエーテル）でも容易に効率良く、従って安価に分画化できる可能性があると考え、鋭意検討した結果本発明を完成した。

【0005】従って、本発明のポリ（パーフルオロアルキルエーテル）の分子量による分画化方法は、超臨界状態または亜臨界状態の二酸化炭素が溶解し得るポリ（パーフルオロアルキルエーテル）の分子量が圧力によって変化することを利用するものであり、ポリ（パーフルオロアルキルエーテル）を超臨界または亜臨界状態の二酸化炭素に接触させて二酸化炭素中にポリ（パーフルオロ

アルキルエーテル) 分画を抽出し、得られた抽出物を含む二酸化炭素を超臨界または亜臨界状態のまま段階的に減少する圧力に順次さらしてそれぞれの圧力で分離されるポリ(パーフルオロアルキルエーテル) 分画を順次取得すること、及び/または前記抽出の残渣をさらに段階的に増加する圧力の超臨界または亜臨界状態の二酸化炭素で順次抽出してポリ(パーフルオロアルキルエーテル) 分画を順次取得することからなるポリ(パーフルオロアルキルエーテル) の分子量による分画化方法である。

【0006】超臨界または亜臨界状態の二酸化炭素に対するポリ(パーフルオロアルキルエーテル) の分子量による溶解度は他物質と同様に温度及び圧力により変化し、上述の通り圧力が大きい程大きい分子量のポリ(パーフルオロアルキルエーテル) を溶解し得る。従って、上記本発明方法において、最初にポリ(パーフルオロアルキルエーテル) を超臨界または亜臨界状態の二酸化炭素に接触させて二酸化炭素中にポリ(パーフルオロアルキルエーテル) 分画を抽出し、得られた抽出物を含む二酸化炭素を超臨界または亜臨界状態のまま段階的に減少する圧力にさらすと、最初に二酸化炭素中に抽出されたポリ(パーフルオロアルキルエーテル) から分子量の大きな分画から小さな分画へと順次分離されるものであり、一方、前記抽出の残渣をさらに段階的に増加する圧力の超臨界または亜臨界状態の二酸化炭素で順次抽出すると残渣中に含まれるポリ(パーフルオロアルキルエーテル) より分子量の小さな分画から大きな分画へ順次抽出される。従って、最初の抽出後に抽出物を含む二酸化炭素から分画を順次分離する場合は最初の抽出を比較的高い圧力でを行い、最初の抽出後に抽出残渣から分画を順次抽出する場合は最初の抽出を比較的低い圧力で行うことになる。最初の抽出により得られた抽出物を含む二酸化炭素と残渣からそれぞれ分画を分離、抽出してもよいが、このようにすると操作が複雑となり好ましくない。

【0007】二酸化炭素の臨界点は、約31.0°C、75.3kg/cm²であり、これを越えた状態にあつて液体と気体の中間的な性質、即ち液体に近い密度と、気体に近い拡散係数を有することを超臨界状態にあるという。また亜臨界状態とは、明確な定義はないものの、一般的には超臨界状態の近傍に存在し、二酸化炭素においては温度約25°C以上、圧力約50kg/cm²以上で、上記臨界温度または圧力以下にあるものであつて、上記のような液体と気体の中間的な性質を有するものをいう。超臨界状態の流体、特に安全性、経済性等の面から二酸化炭素(炭酸ガス)を使用した超臨界抽出は微量有機化合物の抽出方法として知られており、物質の精製や有用物質の抽出に使用されている。

【0008】上記本発明方法は、単一の超臨界抽出用の抽出槽を使用して行うこともできるが、各圧力毎にそれぞれ独立した抽出槽を使用し、各抽出槽を直列に連結し

て連続的にまたは各抽出槽毎に逐次的に行うことができ、このようにすればポリ(パーフルオロアルキルエーテル) の分画化をより効率よく行うことが可能となり好ましい。この場合、本発明方法は、直列に連結した複数の抽出槽を使用し、各抽出槽において連結された順に段階的に変化する圧力で超臨界または亜臨界状態の二酸化炭素によりポリ(パーフルオロアルキルエーテル) の抽出を行い、各抽出槽における抽出残渣を分画として捕集して抽出物を含む二酸化炭素を次段のより低い圧力で抽出を行う抽出槽に移送するか、または各抽出槽における抽出物を分画として分離・捕集して抽出残渣を次段のより高い圧力で抽出を行う抽出槽に移送することにより行うことができる。

【0009】このように上記本発明方法を複数の抽出槽を使用して行う場合、これらの抽出槽における抽出圧力は抽出槽が連結されている順に段階的に変化するよう調整されるが、ポリ(パーフルオロアルキルエーテル) が最初に供給される第1段の抽出槽から順次降圧するように調整されてもよく、あるいは昇圧するように調整されてもよい。前者の場合、各抽出槽を減圧バルブを介して連結すれば圧力の異なる各抽出槽を連通した状態で連結することができ、第1段から最終段の抽出槽まで連続的に二酸化炭素を流すことができるので、本発明方法を極めて効率よく実施することができ特に好ましい。

【0010】複数の抽出槽を使用する場合において、第1段の抽出槽から順次降圧するように調整した場合は、第1段の抽出槽で二酸化炭素中に比較的大きい分子量のポリ(パーフルオロアルキルエーテル) まで抽出されており、この抽出物を次段の低圧の抽出槽に導入すると、前段では溶解していた分子量の最も大きい部分のポリ(パーフルオロアルキルエーテル) が抽出残渣として残ることになり、従ってこの操作を各段で繰り返して第1段の抽出残渣を含め各抽出槽における抽出残渣を捕集すれば、分子量の大きいポリ(パーフルオロアルキルエーテル) から順次分画化することができる。一方、順次昇圧するように調整した場合は、分画の対象となるポリ(パーフルオロアルキルエーテル) から各抽出槽毎に順次より分子量の小さいものから抽出されることになり、各抽出槽で抽出されたポリ(パーフルオロアルキルエーテル)、即ち二酸化炭素に溶解したポリ(パーフルオロアルキルエーテル) を分離し、抽出残渣のポリ(パーフルオロアルキルエーテル) を次段に送り、抽出・分離を繰り返すことにより分子量の小さいものから順次分画化することができる。

【0011】単一の抽出槽を使用して本発明方法を実施する場合は、抽出と残渣の除去または抽出物を含む二酸化炭素の除去とを単一の抽出槽で繰り返せばよい。即ち、最初に比較的高い圧力で比較的大きい分子量のポリ(パーフルオロアルキルエーテル) まで抽出した場合、その後残渣の除去と圧力の低下を繰り返して各残渣

を分画とすればよく、最初に比較的低い圧力で比較的小さい分子量のポリ（パーフルオロアルキルエーテル）のみを抽出した場合は、抽出物を含む二酸化炭素の除去、新たな超臨界または亜臨界状態の二酸化炭素の導入、及び前段よりも高い圧力で抽出を繰り返して各抽出物を含む二酸化炭素から分画を分離すればよい。後者の場合、それぞれの抽出物と二酸化炭素との分離を単一の分離槽で行うと、各分画中に異なる圧力で抽出した分子量が異なる分画が混入することを防止するために各分離毎に分離槽の洗浄が必要となるので、各圧力で抽出を単一の抽出槽で行った場合でも各分画の分離を別々の分離槽で行えば分離毎の洗浄を必要とせず有利である。

【0012】以下、本発明方法を直列に連結された複数の抽出槽を使用して実施する場合を示す添付の図面を参照して本発明を説明する。図1は、本発明方法を実施するための装置の概略図であり、直列に連結されたn個の抽出槽1～n.からなり、ポリ（パーフルオロアルキルエーテル）が供給される第1段の抽出槽1からその後の抽出槽を経るに従って各抽出槽の圧力が段階的に降圧するように調整されたものである。抽出槽自体は、通常の超臨界抽出で使用されるものを使用することができる。

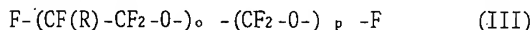
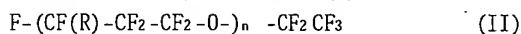
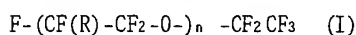
【0013】図1において、分画化するポリ（パーフルオロアルキルエーテル）Aは、先ず第1段目の抽出槽1に導入される。この第1段目の抽出槽1の内部圧力は、分画化の目的により任意に選択することができるが、例えば250kg/cm²程度の圧力から、通常の二酸化炭素による超臨界抽出で用いることができる比較的高い圧力、即ち約350～500kg/cm²程度までの圧力に調整されている。この抽出槽1で抽出されなかった抽出残渣は最も分子量の大きい分画F₁として捕集される。抽出槽1で二酸化炭素中に抽出されたポリ（パーフルオロアルキルエーテル）は二酸化炭素と共に減圧バルブV₁で減圧されて第2段目の抽出槽2に導入される。抽出槽2の内部圧力は分離抽出槽1よりも低い圧力に調整されており、ここで抽出されなかったポリ（パーフルオロアルキルエーテル）はF₁に次いで分子量の大きい分画F₂として捕集される。この操作を第n段目の抽出槽nまで繰り返すことにより、ポリ（パーフルオロアルキルエーテル）は前記F₁から最も分子量の小さい分画F_nまで分画化される。最終段の抽出槽n内部の圧力は、例えば、通常の二酸化炭素による超臨界抽出で用いることができる最も低い圧力、即ち約40kg/cm²程度の圧力に調整されている。また、各隣接する抽出槽の圧力差を調整することにより分画化の程度を調整することができ、各圧力差は一定でもよくあるいは変化するものであってもよく、その大きさは所望の分画化により任意に選択することができるが、例えば、約5から20kg/cm²程度の圧力差とすることができる。このような装置とすれば、超臨界または亜臨界状態の二酸化炭素を抽出槽1から抽出槽nまで連続的に流すことができ、また抽出槽nにおいて分画F_nを分離された

二酸化炭素はコンプレッサーCを経て抽出槽1にリサイクルされるので、装置全体を1つの二酸化炭素循環系とすることができる。

【0014】前述したように、超臨界または亜臨界状態の二酸化炭素に対するポリ（パーフルオロアルキルエーテル）の分子量による溶解度は他物質と同様に温度及び圧力により変化し、圧力が大きい程、また100kg/cm²以上の領域では温度が低い程より大きい分子量のポリ（パーフルオロアルキルエーテル）を溶解し得る。この性質を利用して、圧力を一定にして温度を順次上げていくことにより高分子の分画からより低分子の分画へと順次抽出することが可能であり、圧力を順次下げていく場合においても、その分画化する分子量により各抽出槽の温度を変化させることによってよりシャープな分子量による分画化が可能となる。ただし、操作及び調整の面からは、圧力差のみによって分画化を制御し温度を一定に維持する方が容易である。各抽出槽の温度は超臨界抽出に使用される一般的な温度、即ち約50から120℃程度の温度に維持される。

【0015】第1段目の抽出槽から順次昇圧するように調整した装置を使用する場合は、上述のように各抽出槽において分子量の小さい分画から二酸化炭素中に抽出されるので、抽出残渣を次段の抽出槽に供給し、抽出物については各抽出槽において分離槽を設けて二酸化炭素からポリ（パーフルオロアルキルエーテル）分画を分離し、各分画を得る。この場合、第1段の抽出槽の内部圧力は、例えば約60～220kg/cm²、最終段の抽出槽の内部圧力は、例えば約350～500kg/cm²、隣接する抽出槽間の圧力差はそれぞれ、例えば約5～100kg/cm²程度に調整することができる。

【0016】本発明方法は、ポリ（パーフルオロアルキルエーテル）からなるフッ素系オイルに適用することができ、代表的なポリ（パーフルオロアルキルエーテル）は下記式I、II及びIII：



（式中、RはFまたはCF₃を表し、nは1から約200、o + pは2から約200であり、式IIIにおける-(CF(R)-CH₂-O)-単位と-(CF₂-O)-単位の結合順序は任意である）のいずれかで表されるポリ（パーフルオロアルキルエーテル）である。また本発明の方法は、上記各式で表されるポリ（パーフルオロアルキルエーテル）において、末端が-COOH基、-OH基等により修飾された変性フッ素系オイルの分画化にも使用することができる。

【0017】

【発明の効果】本発明により、低コストで効率のよいフッ素系オイルの分子量による分画化方法が提供され、本発明方法によれば、分子蒸留法等によつては実質的に分画化することができない大きな分子量の分画を含むフッ

素系オイルについても分画化することが可能である。

【0018】

【実施例】以下、実施例により本発明をさらに説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。実施例1は複数の抽出槽を使用しフッ素系オイルの供給側から抽出圧力を順次降下させる本発明方法の実施例であり、実施例2～4は複数の抽出槽を使用しフッ素系オイルの供給側から抽出圧力を順次上昇させる本発明方法の実施例である。

実施例1

内径40mm、深さ60cmのステンレススチール製容器（予め洗浄したもので、内部に厚さ5mmのステンレススチール製金網状フェルトを充填したもの）からなる抽出槽を5つ減圧バルブを介して直列に連結した分画化装置を使用

抽出槽	抽出温度 (°C)	抽出圧力 (kg/cm ²)	分画量 (g)	分画粘度 (cst, 40°C)
1	60	260	5.9	2030
2	90	250	16.5	1250
3	55	230	24.1	510
4	50	220	14.9	290
5	45	50	8.5	190

(合計69.8)

実施例2

内径20mm、深さ40cmのステンレススチール製容器（予め洗浄したもので、内部に厚さ5mmのステンレススチール製金網状フェルトを充填したもの）からなる抽出槽を5つバルブを介して直列に連結した分画装置を使用した。第1段目の抽出槽に上記フッ素系オイル、クライトックス(商標) 143AD の85 gを充填し、次にこの抽出槽下部から95°C、220 kg/cm²の超臨界状態の二酸化炭素を240リットル容器下端から上方へ供給して40分間抽出した。

【0020】その後、この第1段目の抽出槽の抽出物か

抽出槽	抽出圧力 (kg/cm ²)	二酸化炭素 量(l)	抽出時間 (分)	分画量 (g)	分画粘度 (cst, 40 °C)
1	220	240	40	8.7	200
2	234	270	45	18.4	300
3	252	210	35	27.8	560
4	263	180	30	17.2	1280
5	367	150	25	6.1	2070

(合計78.2)

各分画のGPC(Gel Permeation Chromatography) 分析により、分子量毎に分画化されていることが確認された。

実施例3

実施例2の装置において、クライトックスの代わりにダイキン工業株式会社から市販されているフッ素系オイル、デムナム(商標) S-200(上記式IIにおいてR = F のもので、平均分子量8400、粘度 210 cst (40°C) を有

抽出槽	抽出圧力 (kg/cm ²)	二酸化炭素 量(l)	抽出時間 (分)	分画量 (g)	分画粘度 (cst, 40 °C)
-----	-------------------------------	---------------	-------------	------------	----------------------

した。第1段目の抽出槽の温度を95°Cとし、これにデュポン社から市販されるフッ素系オイル、クライトックス(商標) 143AD(上記式IにおいてR = CF₃ のもので、平均分子量8250、粘度 460 cst (40°C) を有するもの) 75 gを充填した。次にこの抽出槽下部から95°C、350 kg/cm²の超臨界状態の二酸化炭素 810リットルを 135分間で容器下端から上方へ供給し、各抽出槽の温度、圧力を下記のように調整して二酸化炭素を第1段目から第5段目の抽出槽まで連続的に流した。各抽出槽で抽出残渣を分画として取得し、5種の分画を得た。下記に5つの抽出槽の温度及び圧力、並びに各抽出槽で得られた分画の量とその粘度を示す。

【0019】

ら分子量の最も小さい分画を分離し、抽出残渣を第2段目の抽出槽に導入し、圧力を変更して第1段目と同様に抽出して再び抽出残渣と抽出物に分けた。この操作を第5段目の抽出槽まで繰り返し、5種の分画を得た。尚、分画時には孔径 0.2μm のフィルターを使用した。下記に5つの抽出槽の圧力、抽出時間、使用した二酸化炭素量、並びに各抽出槽で得られた分画の量とその粘度を示す。各抽出槽の温度は95°Cに維持した。

【0021】

するもの) 81gを使用し、各抽出槽の圧力を下記の圧力に調整し、温度を90°Cに維持し、超臨界状態の二酸化炭素の供給量及び抽出時間を各槽下記の通りとした以外は実施例2と同様に操作して分画化を行い、5種の分画を得た。

【0022】下記に5つの抽出槽の圧力、抽出時間、並びに各抽出槽で得られた分画の量とその粘度を示す。

1	200	180	30	9.1	110
2	224	210	35	17.1	160
3	241	270	45	26.2	300
4	253	240	40	13.2	680
5	357	270	45	10.6	1110

(合計76.2)

各分画のGPC分析により、分子量毎に分画化されていることが確認された。

実施例4

実施例2の装置において、抽出槽を4段とし、クライトックスの代わりにモンテエジソン社から市販されているフッ素系オイル、フォンブリン（商標）YR（上記式IIIにおいて $R = CF_3$ ）のもので、平均分子量6500、粘度 380

抽出槽	圧力 (kg/cm ²)	二酸化炭素 流量(l/min)	供給時間 (min)	分画量 (g)	分画粘度 (cst, 40 °C)
1	210	240	40	7.9	190
2	280	240	40	31.1	570
3	301	210	35	26.9	1170
4	406	270	45	6.5	1710

(合計72.4)

各分画のGPC分析により、分子量毎に分画化されていることが確認された。

【図面の簡単な説明】

【図1】 図1は、本発明方法を実施するための装置の概略図である。

【符号の説明】

cst (40°C) を有するもの) 75 gを使用し、各抽出槽の圧力を下記の圧力に調整し、温度を85°Cに維持し、各槽で超臨界状態の二酸化炭素を下記の流量及び時間で供給して分画化を行い、4種の分画を得た。

【0023】 下記に4つの抽出槽の圧力、二酸化炭素流量、供給時間、並びに各抽出槽で得られた分画の量とその粘度を示す。

1, 2, ..., n-1, n・・・抽出槽、
 $V_1, V_2, \dots, V_{n-1}, V_n$ ・・・減圧バルブ、
 $F_1, F_2, \dots, F_{n-1}, F_n$ ・・・分画、
 A・・・供給ポリ（パーフルオロアルキルエーテル）、
 C・・・コンプレッサー。

【図1】

